

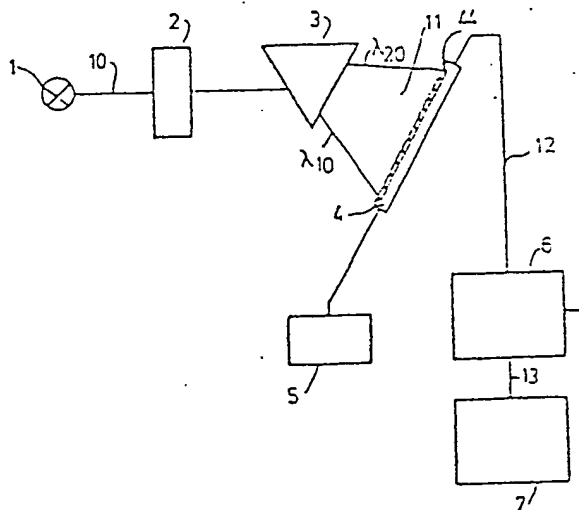
CQ

PHIG ★ S03 D8959 D/18 ★ DE 2938-844  
Evaluating optical spectra by CCD sensor using correlator  
receiving signal series from sensor and predetermined second series  
PHILIPS PATENTVERWA 26.09.79-DE-938844  
(23.04.81) G01 03/23 G01n-21/17  
26.09.79 25 938344 (19pp929)

A spectral region is scanned by an optical sensor consisting of photo-sensitive elements arranged next to each other in a row. The sensor (4) has one or more lines of photo-sensitive charge-coupled device (CCD) sensors. The charge content of the sensor (4) is controlled by a pulse generator (5), periodically read out and converted into an electrical signal series (12). This series is fed to a correlator (6) to be correlated with a predetermined second signal series (13).

This second series can be derived from a stipulated spectrum. It can be taken from a store (7). The stipulated spectrum can be scanned by the optical sensor (4).

S3-A2A S3-E4A9



Patentansprüche:

2938844

- (1.) Verfahren zur Auswertung optischer Spektren, bei dem ein Spektralbereich mit Hilfe eines aus mehreren in einer Zeile nebeneinander angeordneten photoempfindlichen Elementen bestehenden optischen Sensors abgetastet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der optische Sensor (4) aus einer oder mehreren Zeilen von photoempfindlichen Ladungstransportelementen (CCD-Sensoren) besteht, daß der Ladungsinhalt des Sensors (4), von einem Taktgeber (5) gesteuert, periodisch ausgelesen und so in eine elektrische Signalfolge (12) umgewandelt wird, und daß diese elektrische Signalfolge (12) einem Korrelator (6) zugeführt und in ihm mit einer vorgegebenen zweiten Signalfolge (13) korreliert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vorgegebene zweite Signalfolge von einem vorgegebenen Spektrum abgeleitet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die vorgegebene zweite Signalfolge (13) einem Speicher (7) entnommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das vorgegebene Spektrum von dem optischen Sensor (4) abgetastet wird, der aus einer oder mehreren Zeilen von photoempfindlichen Ladungstransportelementen (CCD-Sensoren) besteht, daß der Ladungsinhalt des Sensors (4), von einem Taktgeber (5) gesteuert, periodisch ausgelesen und so in die vorgegebene, elektrische Signalfolge (13) umgewandelt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Speicher (13) eine oder mehrerer Zeilen von Ladungstransportelementen verwendet werden.

5 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem auszuwertenden Spektrum abgeleitete elektrische Signalfolge in dem Korrelator nacheinander mit mehreren vorgegebenen zweiten Signalfolgen korreliert wird.

10 7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsgröße(n) des Korrelators als Stellgröße dem das Spektrum (als Regelgröße) erzeugenden System zugeführt wird.

15

20

25

30

35

## Verfahren zur Auswertung optischer Spektren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Auswertung optischer Spektren, bei dem ein Spektralbereich mit Hilfe eines aus mehreren in einer Zeile nebeneinander angeordneten photoempfindlichen Elementen bestehenden optischen Sensors abgetastet wird.

Verfahren zur Auswertung optischer Spektren werden in vielen Gebieten der Wissenschaft und Technik angewendet, um qualitative und quantitative Aussagen über Stoffe zu machen, von denen entweder das Spektrum selbst ausgeht (Emissionsspektroskopie), oder über Stoffe, die von einer Strahlung einer gegebenen spektralen Zusammensetzung durchstrahlt werden (Absorptionsspektroskopie).

Die bisher bekannten Verfahren zur Auswertung optischer Spektren sind jedoch verhältnismäßig aufwendig, da es bisher erforderlich war, jeden Punkt des Spektrums einzeln mit Hilfe eines auf diesen Punkt beschränkten photoempfindlichen Elementes abzutasten und auszuwerten. Es besteht jedoch ein großes Bedürfnis, Verfahren der genannten Art zur Auswertung optischer Spektren nicht nur im Laboratorium und in besonders aufwendigen technischen Einrichtungen durchführen zu können, sondern auch in Geräten und Anlagen, bei denen bisher der erforderliche Aufwand dies aus wirtschaftlichen Gründen nicht zuließ.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Auswertung optischer Spektren der ein-

gangs genannten Art so auszugestalten, daß es auf einfache Weise und mit geringem technischen Aufwand durchgeführt werden kann.

- 5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der optische Sensor aus einer oder mehreren Zeilen von photoempfindlichen Ladungstransportelementen (CCD-Sensoren) besteht, daß der Inhalt des Sensors, von einem Taktgeber gesteuert, periodisch ausgelesen und so in eine elektrische  
10 Signalfolge umgewandelt wird, und daß diese elektrische Signalfolge einem Korrelator zugeführt und in ihm mit einer vorgegebenen zweiten Signalfolge korreliert wird.

Die Vorteile eines solchen Verfahrens sind insbesondere darin  
15 zu sehen, daß die Abtastung des optischen Spektrums auf einfache Weise, insbesondere ohne jegliche mechanische Bewegung, dadurch erfolgt, daß das Spektrum auf eine oder mehrere Zeilen von photoempfindlichen Ladungstransportelementen projiziert wird. Der Inhalt solcher Zeilen von Ladungs-  
20 transportelementen kann auf einfache Weise, von einem Taktgeber gesteuert, ausgelesen und die dadurch erzeugte elektrische Signalfolge, welche die spektrale Intensitätsverteilung wiedergibt, einem Korrelator zugeführt werden, in dem sie mit einer vorgegebenen Signalfolge verglichen wird,  
25 um so Aussagen über das auszuwertende Spektrum zu gewinnen. Auf diese Weise ist auch die Auswertung sehr komplizierter Spektren möglich, in denen ein bestimmtes Teilspektrum somit nur schwer oder gar nicht nachzuweisen ist. Das Verfahren arbeitet sehr schnell, die Geschwindigkeit ist  
30 praktisch durch die Auslesezeit des Sensors bestimmt, die in der Größenordnung von ms oder noch darunter liegt.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Der Vollständigkeit halber sei hier erwähnt, daß es aus der DE-OS 24 24 549 bereits bekannt war, bei einem Raman-Streulicht auswertenden Strömungsmittelanalysiergerät das Streulicht über ein zerlegendes Prisma einem Detektor zuzuführen, der aus mehreren nebeneinander angeordneten photoelektrischen Elementen besteht, welche periodisch nacheinander abtastbar sind.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen

- Fig. 1 eine Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung in schematischer Darstellung,  
Fig. 2a-c in schematischer Darstellung die Emissionsspektren eines zu untersuchenden und eines darin gesuchten, bekannten Stoffes und daraus abgeleitete elektrische Signalfolgen,  
Fig. 3a-e in schematischer Darstellung die Absorptionsspektren eines zu untersuchenden und eines darin gesuchten, bekannten Stoffes und daraus abgeleitete elektrische Signalfolgen,  
Fig. 4 in schematischer Darstellung das Emissionsspektrum einer zu untersuchenden Strahlungsquelle mit zwei Vergleichsspektren,  
Fig. 5 eine Abwandlung der Anordnung nach Fig. 1.

In Fig. 1 ist eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung schematisch dargestellt. Die von einer Lichtquelle 1 ausgehende Strahlung 10 fällt nach Durchgang durch eine Küvette 2, die ein zu untersuchendes Medium enthält oder von ihm durchströmt wird, auf ein Prisma 3 (oder ein geeignetes Gitter). Bei der Auswertung von Emissionsspektren tritt das emittierende Medium an die Stelle der Lichtquelle 1 und der Küvette 2. Durch das Prisma 3 wird die Strahlung 10 in ihre spek-

tralen Bestandteile 11 zerlegt. Dieses Spektrum (oder ein ausgewählter Teil desselben), das durch die Wellenlängen  $\lambda_{10}$  und  $\lambda_{20}$  begrenzt wird, wird auf einen Sensor 4 projiziert, der aus einer oder mehreren Zeilen von photoempfindlichen Ladungstransportelementen, sog. CCD (charge coupled device)-Sensoren besteht. Ein solcher Sensor ist ein Festkörperbauelement, das aus z.B. 1.000 in einer Zeile angeordneten photoempfindlichen Elementen 44 besteht, die so mit einer oder zwei Reihen von Ladungstransportelementen gekoppelt sind, daß der Signalinhalt der einzelnen Elemente, dessen Amplitude der Intensität des auf sie aufgefallenen Teils des Spektrums 11 entspricht, mit Hilfe eines von einem Taktgeber 5 dem Sensor zugeführten Taktsignals ausgelesen werden kann.

15 Solche Sensoren sind bekannt (siehe z.B. "Elektronik" (1979) 13, 74 bis 81). Praktisch ausgeführte Sensoren haben z.B. bei einer Länge von etwa 10 mm 1.000 Sensorelemente, so daß ein auf einen solchen Sensor mit einer Breite von etwa ebenfalls 10 mm projiziertes Spektrum mit einer Genauigkeit von 0,1 % bezüglich der Wellenlänge analysiert werden kann.

Die ausgelesene, am Ausgang des Sensors 4 auftretende elektrische Signalfolge 12, deren Amplitudenverteilung über die Zeit der Intensitätsverteilung des Spektrums 11 über seine optische Breite entspricht, wird dann einem Korrelator 6 zugeführt und in diesem ausgewertet. Ein Korrelator ist eine Vorrichtung, in der die Ähnlichkeit zwischen zwei elektrischen Signalfolgen gemessen wird, wobei die zweite Signalfolge auch durch die zeitlich verschobene erste Signalfolge ersetzt werden kann (Autokorrelation). Solche Korrelatoren sind bekannt und z.B. in Philippow: Taschenbuch der Elektrotechnik Band 2, München 1977, Seiten 128-172 beschrieben. Die Ausgangs-

größe des Korrelators, der Korrelationsfaktor, ist ein Maß für die Ähnlichkeit der beiden Signalfolgen. Der Korrelator kann aus einer (oder wenigen) integrierten Halbleiterschaltungen aufgebaut sein.

5

In dem Korrelator 6 wird die elektrische Signalfolge 12 mit einer zweiten elektrischen Signalfolge 13 verglichen, die einem Speicher 7 entnommen wird und die einer vorgegebenen oder einer gesuchten spektralen Verteilung entspricht, so daß sich am Ausgang des Korrelators 6 ein bestimmter Korrelationskoeffizient ergibt, der deutlich  $< 0$  ist, wenn in der aus dem zu untersuchenden Spektrum 11 gewonnenen elektrischen Signalfolge 12 die vorgegebene Signalfolge 13 enthalten ist.

15

Mit der Ausgangsgröße des Korrelators 6 können z.B. Signale ausgelöst werden, die anzeigen, daß das Medium in der durchstrahlten Küvette 2 eine bestimmte Zusammensetzung hat, bzw. nicht hat, oder die Ausgangsgröße kann auf bekannte Weise auf die Zusammensetzung des Mediums in der Küvette einwirken, so daß ein Regelkreis geschaffen ist, der den Anteil einer oder mehrerer Komponenten in dem Medium über die sich daraus ergebende Intensitätsverteilung des Spektrums 11 konstant hält.

25

Im folgenden seien einige praktische Anwendungen des oben im Prinzip beschriebenen Verfahrens näher erläutert.

Anhand der Figur 2 wird die Anwendung des Verfahrens nach der Erfindung zur Auswertung von Emissionsspektren erläutert. Die Figur 2a zeigt in ganz schematischer Darstellung das Linienspektrum eines zu untersuchenden Mediums; die Intensität  $I$  der Emissionslinien ist über der Wellenlänge  $\lambda$  aufgetragen. Dieses Linienspektrum soll daraufhin untersucht werden, ob in ihm bei den Wellen-

35



längen  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  mit bestimmter Intensität auftretende Linien enthalten sind, die für einen bestimmten Stoff charakteristisch sind, der in dem zu untersuchenden Medium festgestellt werden soll.

5 Wird dieses Spektrum auf den optischen Sensor 4 (siehe Fig. 1) projiziert, so tritt bei jedem Auslesen des Sensors an seinem Ausgang eine elektrische Signalfolge auf, wie sie in Fig. 2b dargestellt ist. Die Amplituden-  
10 verteilung dieser Signalfolge über der Zeit entspricht der Intensitätsverteilung des Spektrums über der Wellenlänge.

In dem Korrelator 6 wird nun diese Signalfolge 12 mit einer Signalfolge 13 korreliert, wie sie in Fig. 2c  
15 dargestellt ist. Diese Signalfolge ist eine entsprechende Umsetzung der Intensitätsverteilung über der Wellenlänge des gesuchten Spektrums in eine Amplitudenverteilung über der Zeit.

Bei der Korrelation der beiden Signalfolgen 12 und 13,  
20 d.h. der in den Figuren 2b und 2c dargestellten Signalfolgen, ergibt sich dann am Ausgang des Korrelators 6 ein Korrelationskoeffizient deutlich größer 0, wenn das der Signalfolge nach Fig. 2c entsprechende Spektrum in dem Spektrum nach Fig. 2a, wie hier ja dargestellt,  
25 enthalten ist.

Es ist auf diese Weise also möglich, ein beliebiges, gegebenes Emissionsspektrum daraufhin zu untersuchen, ob ein beliebiges, vorgegebenes Teilspektrum in ihm  
30 enthalten ist.

Mit einem solchen Verfahren kann also eine Analyse der Zusammensetzung oder des Verunreinigungsgehaltes eines Stoffes dadurch erfolgen, daß dieser Stoff soweit er-  
35 hitzt wird, daß Bestandteile eine spezifische optische

Strahlung emittieren, die dann, selbst wenn eine sehr komplizierte Struktur vorliegt, in dem Gesamtspektrum dadurch festgestellt werden kann, daß eine dem gesuchten Spektrum entsprechende Signalfolge mit der aus dem Gesamtspektrum gewonnenen Signalfolge korreliert wird.

Ein solches Verfahren läßt sich vielfältig anwenden, so - außer selbstverständlich zur chemischen Analyse - zur Fertigungskontrolle bei der Herstellung von Glühlampen, Leuchtstoffröhren, lichtemittierenden Dioden etc.

Anhand der Figur 3 wird die Anwendung des Verfahrens nach der Erfindung zur Auswertung von Absorptionsspektren erläutert. Die Fig. 2a zeigt in schematischer Darstellung das Absorptionsspektrum eines zu untersuchenden Mediums, die Durchlässigkeit  $D$  (Kehrwert der Absorption) ist über der Wellenlänge  $\lambda$  aufgetragen. Dieses Absorptionsspektrum soll daraufhin untersucht werden, ob in ihm bei den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  Absorptionsbanden auftreten, die für einen bestimmten Stoff charakteristisch sind, der in dem zu untersuchenden Medium festgestellt werden soll.

Wird dieses Spektrum auf den optischen Sensor 4 (siehe Fig. 1) projiziert, so tritt bei jedem Auslesen des Sensors an seinem Ausgang eine elektrische Signalfolge auf, wie sie in Fig. 3b dargestellt ist. Die Amplitudenverteilung dieser Signalfolge über der Zeit entspricht der Intensitätsverteilung des Spektrums über der Wellenlänge.

Diese Signalfolge wird nun (durch eine in Fig. 1 nicht dargestellte Schaltung) differenziert, so daß sich die in Fig. 3c dargestellte Signalfolge ergibt.  $U_1$  ist dabei die Spannung am Ausgang der differenzierenden Schaltung. Wird diese Signalfolge dann gleichgerichtet, so ergibt

sich die in Fig. 3d dargestellte Signalfolge, die als Signalfolge 12 dem Korrelator 6 zugeführt wird. In ihm wird sie mit einer Signalfolge 13 korreliert, wie sie in Fig. 3e dargestellt ist. Diese Signalfolge ist eine  
5 entsprechende Umsetzung der Intensitätsverteilung über der Wellenlänge des gesuchten Spektrums in einer Amplitudenverteilung über der Zeit.

Bei der Korrelation der beiden Signalfolgen 12 und 13, d.h. der in den Figuren 3d und 3e dargestellten Signalfolgen, ergibt sich dann am Ausgang des Korrelators 6 ein Korrelationskoeffizient deutlich größer 0, wenn das der Signalfolge nach Fig. 3e entsprechende Spektrum in dem Spektrum nach Fig. 3a, wie hier ja dargestellt, ent-  
15 halten ist.

Auf diese Weise ist es also möglich, auch ein beliebiges, gegebenes Absorptionsspektrum daraufhin zu untersuchen, ob ein beliebiges, vorgegebenes Teilspektrum in ihm  
20 enthalten ist.

Praktisch bedeutet dies, daß sich optisch durchlässige Körper auf ihre Zusammensetzung und ihren Verunreinigungsgehalt untersuchen lassen, selbst dann, wenn eine  
25 optisch komplizierte Struktur vorliegt.

Beispiele für geeignete zu untersuchende Medien sind Gläser, Kristalle und Flüssigkeiten und Gase. Z.B. können so in Ionenkristallen sehr genau komplizierte Spektren von Farbzentren analysiert werden.  
30

Mit im Infrarotbereich empfindlichen Sensoren läßt sich das Verfahren nach der Erfindung auch auf dem Gebiet der Infra- oder Ultrarotspektroskopie, also der Untersuchung von Molekülspektren anwenden.  
35

Fig. 4 zeigt in schematischer Darstellung die Emissionsspektren von Strahlungsquellen, wobei die Strahlungsintensität  $I$  über der Wellenlänge  $\lambda$  aufgetragen ist.

Dabei ist 40 das Spektrum einer zu untersuchenden Strahlungsquelle, während 41 und 42 Vergleichsspektren sind.

Werden die mit Hilfe des Verfahrens nach der Erfindung aus diesen Spektren gewonnenen, entsprechenden Signalfolgen miteinander korreliert - dabei können die den Spektren 41 und 42 entsprechenden Signalfolgen auch synthetisch erzeugt worden sein - , so ist es möglich, aus dem Ergebnis dieser Korrelation Aussagen über die Lage des Spektrums 40 innerhalb der beiden Vergleichsspektren 41 und 42 und damit eine sehr sichere und störungsabhängige Aussage über die Temperatur der Strahlungsquelle zu machen, soweit es sich um einen schwarzen, bzw. angenähert schwarzen Strahler handelt.

Da hier ein Intensitätsvergleich nicht nur bei einer Wellenlänge sondern über den gesamten Spektralbereich erfolgt, ist dieses Verfahren sehr störsicher, d.h. von eventuellen Verschmutzungen der Meßapparatur etc. unabhängig. Eine Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens ist also die Temperaturmessung.

Fig. 5 zeigt eine Abwandlung der in Fig. 1 dargestellten Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung.

Die von der Lichtquelle 1 ausgehende Strahlung wird bei dieser Abwandlung mit Hilfe einer geeigneten Spiegelvorrichtung sowohl durch die das zu untersuchende Medium enthaltende Küvette 2, als auch durch eine ein Vergleichs- oder Bezugsmedium enthaltende Küvette 2a geleitet und dann durch ein Prisma 3 in ihre spektralen Bestandteile

- 12 -

11 zerlegt. Dabei wird mit Hilfe z.B. eines rotierenden  
Spiegels 20 entweder die aus der Küvette 2 oder die aus  
der Küvette 2a austretende Strahlung dem Prisma 3 zuge-  
führt. Das Spektrum 11 wird dann, wie bereits anhand  
5 der Fig. 1 beschrieben, auf einen CCD-Sensor 4 projiziert,  
dessen Inhalt mit Hilfe eines von dem Taktgeber 5 dem  
Sensor zugeführten Taktsignals periodisch ausgelesen wird.

Die ausgelesene, am Ausgang des Sensors 4 auftretende  
10 elektrische Signalfolge entspricht, wenn die Strahlung  
die Küvette 2a durchläuft, dem durch den Inhalt dieser  
Küvette bestimmten Spektrum. In diesem Falle wird die  
Signalfolge durch den Schalter 21, der synchron mit dem  
rotierenden Spiegel 20 betätigt wird, als Signalfolge  
15 14 einem Speicherelement 70 zugeführt. Durchläuft die  
Strahlung die Küvette 2, so wird das sich dann ergebende  
Ausgangssignal 12 des Sensors, bei der anderen Schalter-  
stellung, dem Korrelator 6 direkt zugeführt. Gleich-  
zeitig mit dieser Signalfolge 12 wird dann die in dem  
20 Speicher 70 gespeicherte Signalfolge als Signalfolge  
13 ebenfalls dem Korrelator 6 zugeführt und ihm mit  
der Signalfolge 12 korreliert. Dies bedeutet also, daß  
das Spektrum des in der Küvette 2a enthaltenen Bezugs-  
oder Vergleichsmediums mit dem Spektrum des in der Kü-  
vette 2 enthaltenden zu untersuchenden Mediums korre-  
liert wird.

Der sich dabei am Ausgang des Korrelators 6 ergebende  
Korrelationskoeffizient kann dazu verwendet werden, um  
30 nach geeigneter Weiterverarbeitung in einer Schaltungs-  
anordnung 15 als Stellgröße zu dienen, die die Zusammen-  
setzung des die Küvette 2 durchfließenden Mediums so  
zu verändern, daß sich das gleiche Spektrum wie bei  
dem Bezugs- oder Vergleichsmedium in der Küvette ergibt.

35

Ein Regelkreis der hier beschriebenen Art kann selbstverständlich auch bei einer Anordnung nach Fig. 1 angewendet werden, bei der nur ein Spektrum untersucht wird.

5

10

15

20

25

30

35

Int. Cl.<sup>3</sup>: G 01 J 3/28  
 Anmeldetag: 26. September 1979  
 Offenlegungstag: 23. April 1981

- 19 -  
 2938844

1/5

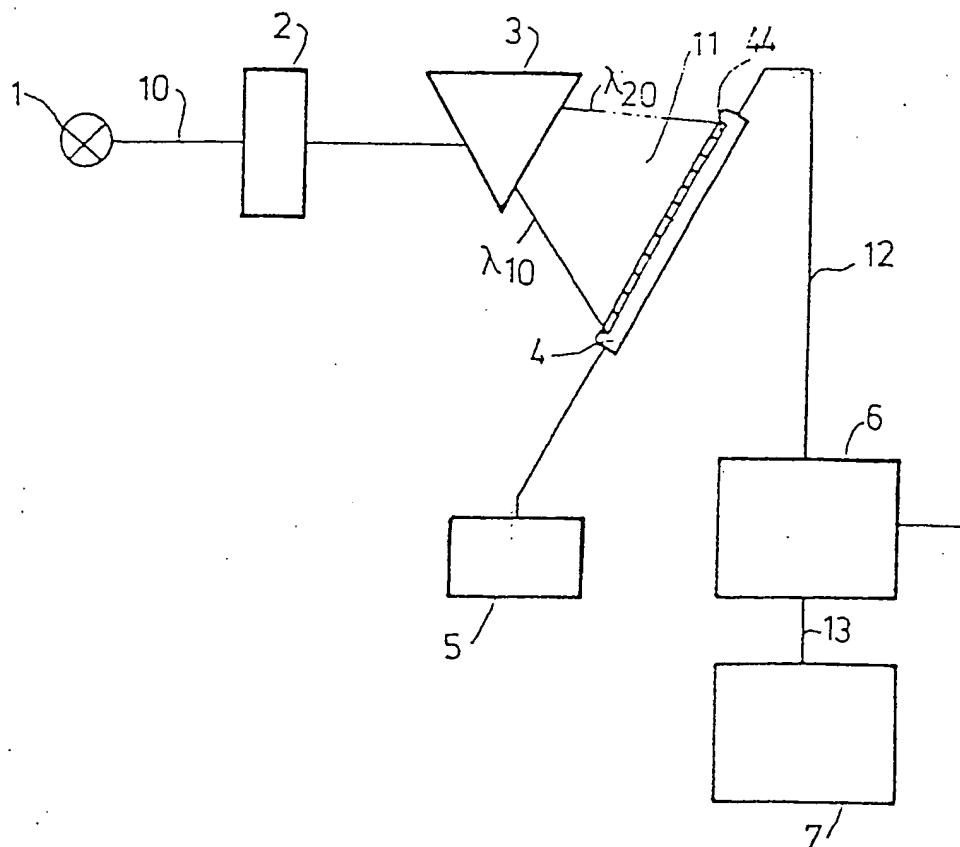


Fig. 1

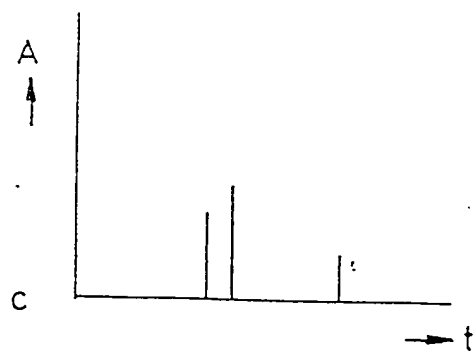
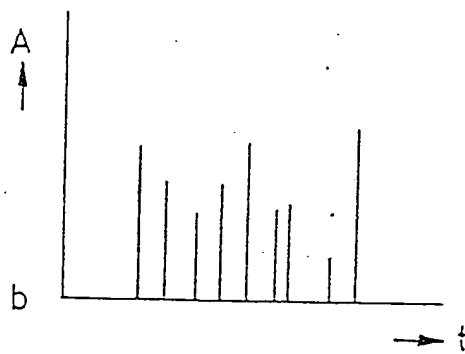
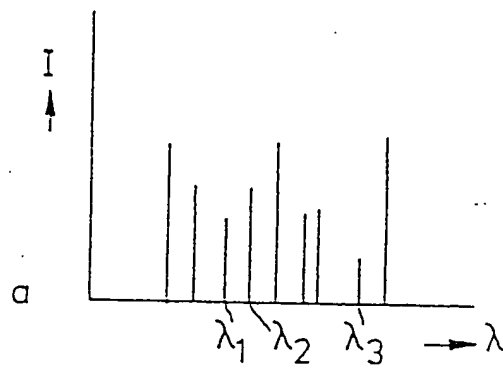


Fig. 2



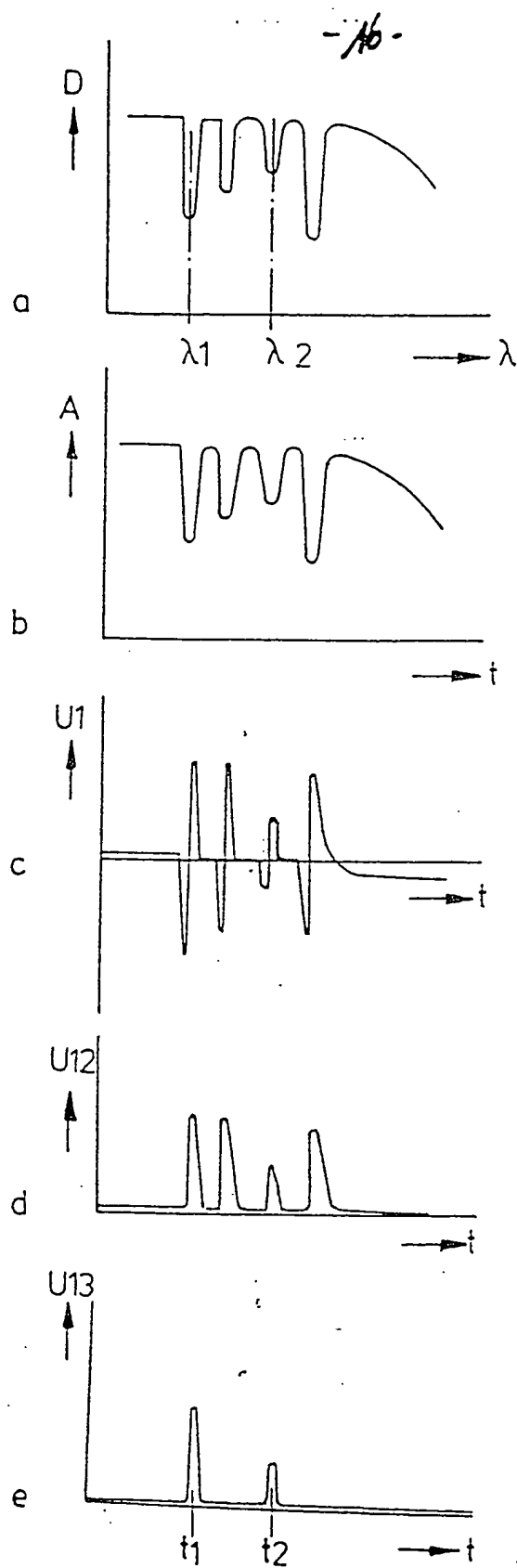


Fig.3

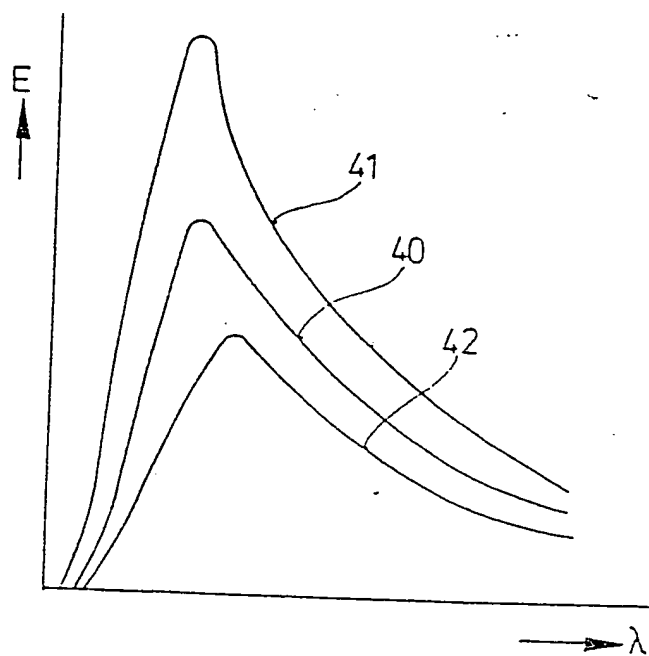


Fig.4

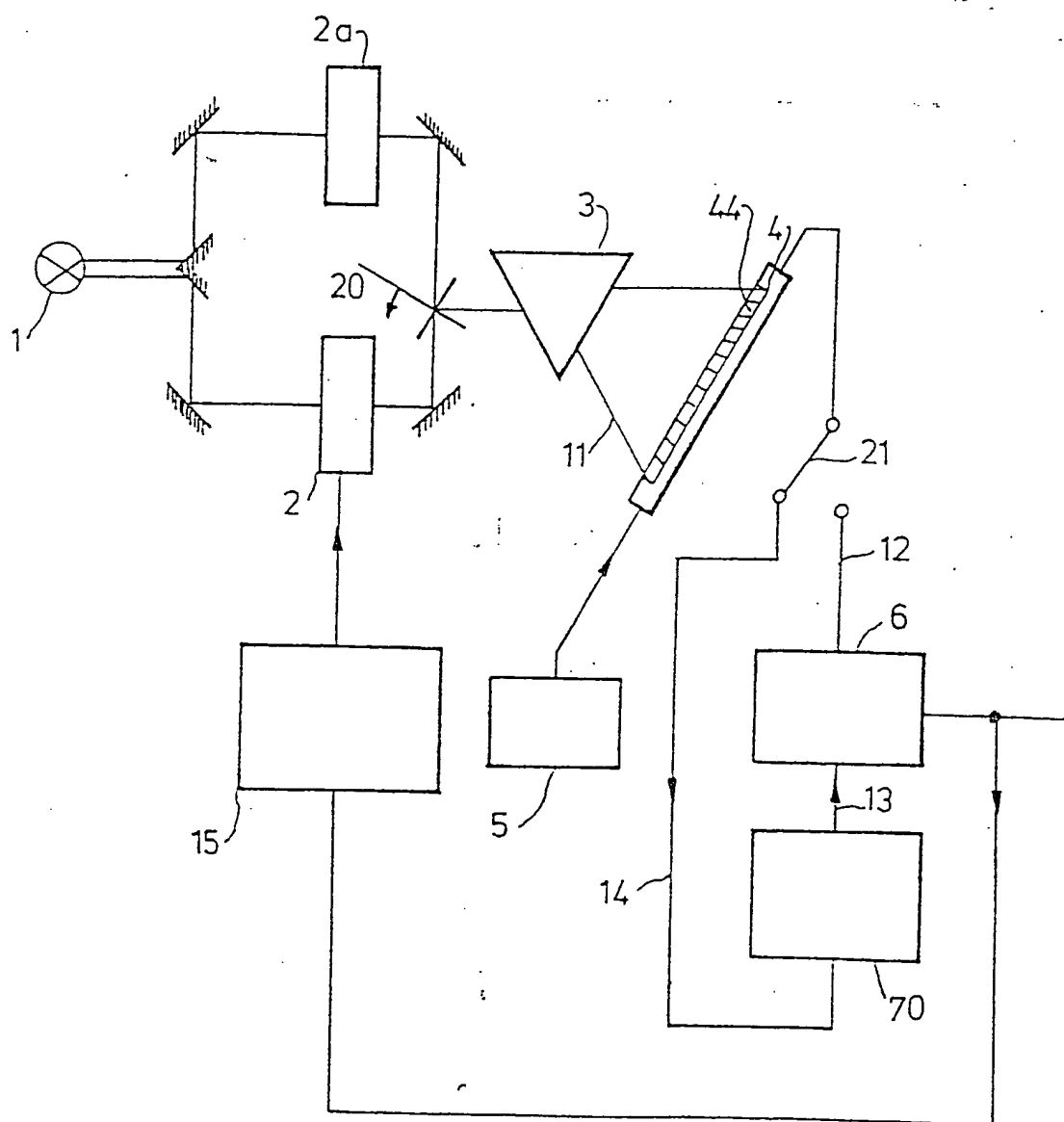


Fig. 5